

10/544138

DOCKET NO.: 274260US0PCT

JC20 Rec'd PCT/PTO 02 AUG 2003

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Stephan HUEFFER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP04/00777

INTERNATIONAL FILING DATE: January 29, 2004

FOR: METHOD FOR PRODUCING LEATHER

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

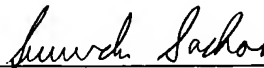
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Germany	103 04 959.2	06 February 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP04/00777. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

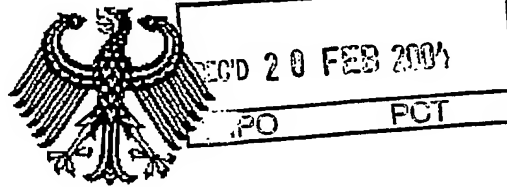
**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

EP04/777

54268



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 04 959.2

**Anmeldetag:** 06. Februar 2003

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Leder

**IPC:** C 14 C, A 41 D, B 68 G

**BEST AVAILABLE COPY**

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. Dezember 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
 Der Präsident  
 Im Auftrag

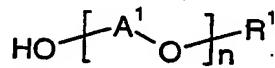
Letang

**PRIORITY  
DOCUMENT**

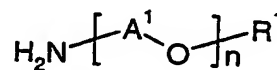
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
 COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Leder, dadurch gekennzeichnet, dass man Blößen, Pickelblößen oder Halbzeuge mit mindestens einem Polymerisat behandelt, das erhältlich ist durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid (A), abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen, mindestens einer vinylaromatischen Verbindung (B) und optional mindestens einem von (A) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomer (C) mit mindestens einem Heteroatom, Umsetzung mit mindestens einer Verbindung (D) der allgemeinen Formel I a oder I b



I a



I b

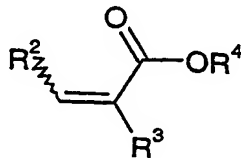
wobei man mindestens 0,55 Äquivalente (D), bezogen auf (A), einsetzt, und optional Hydrolyse mit Wasser oder wässriger alkalischer Lösung, wobei in Formel I a und I b die Variablen wie folgt definiert sind:

A<sup>1</sup> gleich oder verschieden und C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl  
R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, linear oder verzweigt,  
n eine ganze Zahl von 6 bis 200.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Polymerisat vor dem Einsatz mit Wasser oder wässriger alkalischer Lösung behandelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei (B) um Styrol handelt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von (A) zu (C) im Bereich von 1:0 bis 1:10 liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis (A) zu [(B) + (C)] im Bereich von 2:1 bis 1:20 liegt.

2

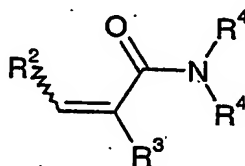
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass (C) gewählt wird aus ethylenisch ungesättigten C3-C8-Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel II



II

5

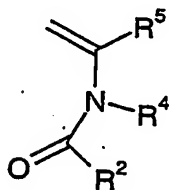
Acrylamiden der Formel III,



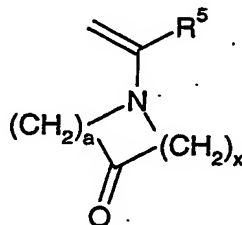
III

nicht-cyclischen Amiden der allgemeinen Formel IV a oder cyclischen Amiden der allgemeinen Formel IV b

10



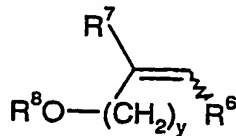
IV a



IV b

C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-Vinylethern, N-Vinyl-Derivaten von stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen, α,β-ungesättigten Nitrilen, alkoxylierten ungesättigten Ethern der allgemeinen Formel V,

15

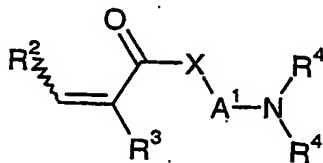


V

20

3

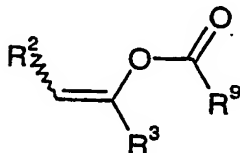
Eestern oder Amidern der allgemeinen Formel VI



VI

5

ungesättigten Estern der allgemeinen Formel VII



VII

wobei in den allgemeinen Formeln die Variablen wie folgt definiert sind:

10

$R^2, R^3$  gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,

$R^4$  gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt,

$R^5$  Wasserstoff oder Methyl,

15

$x$  eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6,

$y$  eine ganze Zahl, ausgewählt aus 0 oder 1,

$a$  eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 6,

$R^6, R^7$  gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,

20

$X$  Sauerstoff oder  $N-R^4$

$R^8$   $[A^1-O]_n-R^4$ ,

$R^9$  gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl

und die übrigen Variablen wie oben stehend definiert sind.

25

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrolyse bei Temperaturen von 15 bis 100 °C durchführt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisate als wässrige Dispersion oder Lösung dosiert.

30

4

9. Leder, hergestellt durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Verwendung von Ledern nach Anspruch 9 zur Herstellung von Bekleidungsstücken oder Möbeln oder Autoteilen.

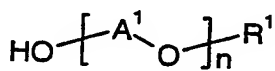
5

11. Bekleidungsstücke, hergestellt aus oder enthaltend Leder nach Anspruch 9.
12. Möbel, hergestellt aus oder enthaltend Leder nach Anspruch 9.
- 10 13. Autoteile, hergestellt aus oder enthaltend Leder nach Anspruch 9.

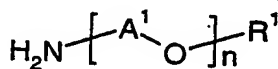
## Verfahren zur Herstellung von Leder

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Leder, dadurch gekennzeichnet, dass man Blößen, Pickelblößen oder Halbzeuge mit mindestens einem Polymerisat behandelt, das erhältlich ist durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid (A),  
10 abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen, mindestens einer vinylaromatischen Verbindung (B) und optional mindestens einem von (A) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomer (C) mit mindestens einem Heteroatom, Umsetzung mit  
mindestens einer Verbindung (D) der allgemeinen Formel I a oder I b



I a



I b

- 15 wobei man mindestens 0,55 Äquivalente (D), bezogen auf (A), einsetzt,  
und optional Hydrolyse mit Wasser oder wässriger alkalischer Lösung,  
20 wobei in Formel I a und I b die Variablen wie folgt definiert sind:

- A<sup>1</sup> gleich oder verschieden und C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl  
R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, linear oder verzweigt,  
n eine ganze Zahl von 6 bis 200.

- 25 Zur Herstellung von Leder können bei der Vor-, Haupt- und Nachgerbung Polymere eingesetzt werden. Durch den Einsatz von Polymeren in der Vorgerbung kann dabei in vielen Fällen auf Cr-Verbindungen ganz oder zumindest teilweise verzichtet werden. Die Wahl der Polymeren kann die Eigenschaften des Lederendprodukts beeinflussen. Für die Wahl der Polymeren werden in der Literatur  
30 unterschiedliche Vorschläge gemacht.

- In EP-A 0 628 085 wird die Verwendung von Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und optional einem zweiten Monomer, beispielsweise Styrol, Isobuten  
35 oder Vinylacetat beschrieben, wobei die Copolymeren vor der Verwendung zum Nachgerben und Füllen mit alkoxylierten Alkoholen umgesetzt werden.

## 2

5 Aus EP-A 0 372 746 ist die Verwendung von amphiphilen Copolymeren aus Methacrylsäure und beispielsweise Cetyl-Eicosyl-Methacrylat (Verfahrensbeispiel A) oder von Acrylsäure mit  $\alpha$ -Hexadecen (Verfahrensbeispiel C) zur Nachbehandlung von Leder bekannt. Die Verwendung derartiger Polymerer ist auf die Nach-

10 Aus EP-A 0 792 377 ist ein Verfahren bekannt, bei dem die Gerbung und gegebenenfalls auch die Vorgerbung durch Aldehyde oder andere reaktive Carbonylverbindungen in Anwesenheit von Polymeren, beispielsweise Maleinsäureanhydrid- $\alpha$ -Olefin-Styrol-Terpolymeren (Variante I), durchgeführt wird. Die so hergestellten Leder zeigen gute Lichtechtheit und Wärmevergilbungsstabilität. Die Reißfestigkeit der so hergestellten Leder ist jedoch noch nicht befriedigend.

15 Zur Behandlung von insbesondere weichen Ledern sind die im Stand der Technik genannten Polymere jedoch noch nicht optimal. Beispielsweise lassen sich die nach den bisherigen Methoden hergestellten Leder in ihrer Fülle, ihrer Narbenbeschaffenheit und den Oberflächeneigenschaften verbessern. Weiterhin ist die Verteilung der in der Nachgerbung eingesetzten Fette im Lederquerschnitt noch nicht optimal.

20

Es bestand daher die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Leder bereitzustellen, das die oben genannten Schwächen vermeidet.

25

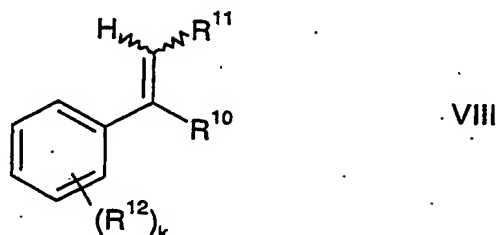
Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden. Es geht aus von mindestens einem der eingangs definierten Polymerisate, das wie folgt zusammengesetzt ist. Eingangs definierte Polymerisate enthalten als einpolymerisierte Monomere

30

mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid (A), abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen, beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Methylenmalonsäureanhydrid, bevorzugt Itaconsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid und ganz besonders bevorzugt Maleinsäureanhydrid;

3

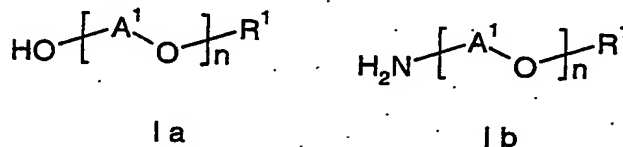
mindestens eine vinylaromatische Verbindung (B), beispielsweise der allgemeinen Formel VIII



- in der  $R^{10}$  und  $R^{11}$  unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen,  $R^{12}$  Methyl oder Ethyl bedeutet und  $k$  eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet; bevorzugt sind  $R^{10}$  und  $R^{11}$  jeweils Wasserstoff, und bevorzugt gilt  $k = 0$ ;

und

optional mindestens einem von (A) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomer (C) mit mindestens einem Heteroatom, und werden mit mindestens einer Verbindung (D) der allgemeinen Formel I a oder I b, vorzugsweise I a



umgesetzt, in der die Variablen wie folgt definiert sind:

$A^1$  gleich oder verschieden und  $C_2$ - $C_6$ -Alkylen, beispielsweise  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-(\text{CH}_2)_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-(\text{CH}_2)_5-$ ,  $-(\text{CH}_2)_6-$ , vorzugsweise  $C_2$ - $C_4$ -Alkylen; insbesondere  $-(\text{CH}_2)_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  und  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ ;

$R^1$   $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, linear oder verzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl; besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

$n$  eine ganze Zahl von 6 bis 200, bevorzugt 7 bis 25.

Dabei setzt man mindestens 0,55 Äquivalente (D), bezogen auf (A), ein.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man bis zu einem Äquivalent (D) einsetzen, bezogen auf die Summe (A) + (C).

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man bis zu einem Äquivalent (D) einsetzen, bezogen auf (A).

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung mit (D) nach der Copolymerisation von (A) mit (B) und gegebenenfalls mit (C).

Besondere Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel I a sind

Methyldgruppenverschlossene Polyethylenglykole der Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{CH}_3$  mit m im Bereich von 6 bis 200, vorzugsweise 7 bis 100, besonders bevorzugt 7-50,

Methyldgruppenverschlossene Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylen-oxid und/oder Butylenoxid mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von 300 bis 5000 g/mol,

Methyldgruppenverschlossene statistische Copolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von 300 bis 5000 g/mol,

Alkoxylierte  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkohole, insbesondere Fettalkoholalkoxylate, Oxoalkoholalkoxylate oder Guerbet-Alkoholalkoxylate, wobei die Alkoxylierung mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden kann, Beispiele sind

$\text{C}_{13}$ - $\text{C}_{15}$ -Oxoalkoholethoxylate mit 6 bis 30 Ethylenoxideinheiten,

$\text{C}_{13}$ -Oxoalkoholethoxylate mit 6 bis 30 Ethylenoxideinheiten,

$\text{C}_{12}$  $\text{C}_{14}$ -Fettalkoholethoxylate mit 6 bis 30 Ethylenoxideinheiten,

$\text{C}_{10}$ -Oxoalkoholethoxylate mit 6 bis 30 Ethylenoxideinheiten,

$\text{C}_{10}$ -Guerbetalkoholethoxylate mit 6 bis 30 Ethylenoxideinheiten,

5

C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Oxoalkoholalkoxylate mit 6-20 Ethylenoxideinheiten, 6-20 Propylenoxideinheiten und/oder mindestens 6 Butylenoxideinheiten;

5 C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Oxoalkoholalkoxylate mit 6-20 Ethylenoxideinheiten, 6-20 Propylenoxideinheiten und/oder mindestens 6 Butylenoxideinheiten;

C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoholethoxylate mit 6 bis 20 Ethylenoxideinheiten.

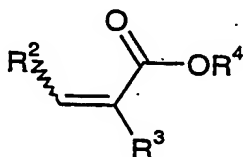
Bevorzugt wird als Monomer (B) Styrol eingesetzt.

10

Das oder die Monomere (C), das bzw. die optional in die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymerisate einpolymerisiert werden können, sind von (A) verschieden und haben ein Heteroatom, beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Als bevorzugte Monomere (C) mit mindestens einem Heteroatom sind zu nennen:

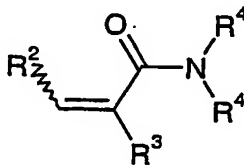
15

C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel II



II

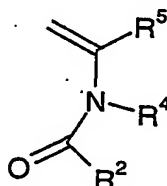
20 Acrylamide der Formel III,



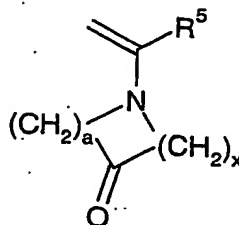
III

6

nicht-cyclische Amide der allgemeinen Formel IV a und cyclische Amide der allgemeinen Formel IV b



IV a



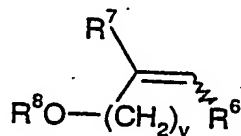
IV b

- 5 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-vinylether wie Methyl-vinylether, Ethyl-vinylether, n-Propyl-vinylether, iso-Propyl-vinylether, n-Butyl-vinylether, iso-Butyl-vinylether, 2-Ethylhexyl-vinylether oder n-Octadecyl-vinylether;

- 10 N-Vinyl-derivate von stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen, bevorzugt N-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinyloxazolidon, N-Vinyltriazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin-N-oxid, N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin,

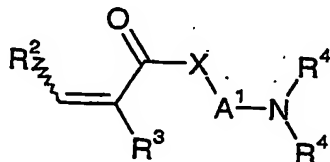
15  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Nitrile wie beispielsweise Acrylnitril, Methacrylnitril;

alkoxylierte ungesättigte Ether der allgemeinen Formel V,



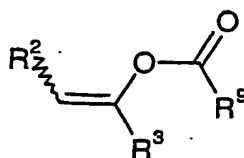
V

Ester und Amide der allgemeinen Formel VI,



VI

20 ungesättigte Ester der allgemeinen Formel VII



VII

wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

$R^2, R^3$  gleich oder verschieden und gewählt aus unverzweigten oder verzweigten

5  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, und insbesondere Wasserstoff;

15  $R^4$  gleich oder verschieden und  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Eicosyl; besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; oder besonders bevorzugt Wasserstoff;

20  $R^5$  Wasserstoff oder Methyl,

x eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6, vorzugsweise 3 bis 5;

y eine ganze Zahl, ausgewählt aus 0 oder 1, vorzugsweise 1;

25 a eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 6, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 2;

30  $R^6, R^7$  gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl und wobei unverzweigtes und verzweigtes  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl wie oben stehend definiert ist;

X Sauerstoff oder N- $R^4$ ;

$R^8$   $[A^1-O]_n-R^4$ ,

35  $R^9$  gewählt aus unverzweigten oder verzweigten  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl; bevorzugt  $C_1$ - $C_{14}$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl,

40

sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl; und insbesondere Wasserstoff oder Methyl;

5

Die übrigen Variablen sind wie oben stehend definiert.

Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel III sind (Meth)Acrylamide wie Acrylamid, N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-tert.-Octylacrylamid, N-Undecylacrylamid oder die entsprechenden Methacrylamide.

10

Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel IV a sind N-Vinylcarbonsäureamide wie N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid oder N-Vinyl-N-methylacetamid; Beispielhaft ausgewählte Vertreter für Verbindungen der Formel IV b sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-4-piperidon und N-Vinyl-ε-caprolactam.

15

Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel VI sind (Meth)acrylsäureester und -amide wie N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate oder N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)-acrylamide; Beispiele sind N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Diethylaminoethylacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminopropylacrylat, N,N-Dimethylaminopropylmethacrylat, N,N-Diethylaminopropylacrylat, N,N-Diethylaminopropylmethacrylat, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylamid, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylamid, 2-(N,N-Diethylamino)ethylacrylamid, 2-(N,N-Diethylamino)ethylmethacrylamid, 3-(N,N-Dimethylamino)propylacrylamid und 3-(N,N-Dimethylamino)propylmethacrylamid.

25

30

Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel VII sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat oder Vinylaurat.

Ganz besonders bevorzugt wird als Monomer (C) eingesetzt: Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Acrylamid, Vinyl-n-butylether, Vinyl-iso-butylether, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazol und 4-Vinylpyridin.

35

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Molverhältnis (A) : (B) im Bereich von 1 : 0,1 bis 10, bevorzugt 1 : 0,2 bis 5, besonders bevorzugt 1 : 0,3 bis 3.

- 5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Molverhältnis (A) zu (C) im Bereich von 1 : 0 bis 1 : 10, bevorzugt 10 : 1 bis 1 : 5, besonders bevorzugt 5 : 1 bis 1 : 3.

- 10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Molverhältnis (A) zu [(B) + (C)] im Bereich von 2:1 bis 1:20, bevorzugt 1:1 bis 1:10, besonders bevorzugt 1:1 bis 1:6.

- 15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymerisate kann nach an und für sich bekannten Methoden durchgeführt werden. So ist es möglich, die Monomere (A), (B) und gegebenenfalls (C) durch Lösungspolymerisation, Fällungspolymerisation oder auch lösemittelfrei durch Massepolymerisation miteinander zu copolymerisieren und anschließend mit (D) umzusetzen. Dabei können (A), (B) und gegebenenfalls (C) in Form von statistischen Copolymeren, als alternierende Copolymere oder als Blockcopolymere copolymerisieren.
- 20

- 25 Druck- und Temperaturbedingungen für eine Copolymerisation von (A), (B) und gegebenenfalls (C) sind im Allgemeinen unkritisch. Die Temperaturen liegen beispielsweise im Bereich von 40 bis 200°C, bevorzugt 60 bis 150°C, der Druck liegt beispielsweise im Bereich von 1 bis 10 bar, bevorzugt 1 bis 3 bar.

- 30 Als Lösemittel kommen solche Lösemittel in Frage, die als inert gegenüber Anhydriden von Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen gelten, insbesondere Aceton, Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan. Als Fällungsmittel eignen sich aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Ethylbenzol oder Gemische von einem oder mehreren der vorstehend genannten aromatischen Kohlenwasserstoffen, n-Hexan, Petrolether oder Isododekan. Auch Mischungen von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind geeignet.

- 35 Man kann Regler einsetzen, beispielsweise Mercaptoethanol oder n-Dodecylmercaptan. Geeignete Mengen sind beispielsweise 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Masse aller Monomeren.

- 40 Die Copolymerisation startet man vorteilhaft durch Initiatoren, beispielsweise Peroxide oder Hydroperoxide. Als Peroxide bzw. Hydroperoxide seien Di-tert.-

## 10

butylperoxid, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylper-maleinat, tert.-Butylperisobutytrat, Benzoylperoxid, Diacetylperoxid, Succinylperoxid,

p-Chlorbenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxydicarbonat, beispielhaft genannt.

5 Auch der Einsatz von Redoxinitiatoren ist geeignet, außerdem Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis

(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylpropion-amidin)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis

10 (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril). Im allgemeinen werden diese Initiatoren in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-%, berechnet auf die Masse aller Monomeren, eingesetzt.

15 Durch die oben beschriebene Copolymerisation erhält man Copolymerisate. Die anfallenden Copolymerisate können einer Reinigung nach konventionellen Methoden unterzogen werden, beispielsweise Umfällen oder extraktiver Entfernung nicht-umgesetzter Monomere. Wenn ein Lösemittel oder Fällungsmittel eingesetzt wurde, so ist es möglich, dieses nach beendeter Copolymerisation zu entfernen, beispielsweise durch Abdestillieren.

20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die anfallenden Copolymerisate keiner zusätzlichen Reinigung unterzogen und sofort mit (D) umgesetzt.

25 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Copolymerisation in Gegenwart der gesamten Menge oder Anteil der einzusetzenden Verbindung (D) durchgeführt. In dieser Ausführungsform ist es möglich, auf den Einsatz von Lösemitteln oder Fällungsmitteln teilweise oder ganz zu verzichten. Die Entfernung etwaiger eingesetzter Lösemittel bzw. Fällungsmittel ist daher einfacher oder entfällt ganz.

30 Die Umsetzung der oben beschriebenen Copolymerisate mit (D) erfolgt beispielsweise bei Temperaturen von 90 bis 150°C.

35 Die Umsetzung der oben beschriebenen Copolymerisate mit (D) erfolgt beispielsweise bei Drücken von 1 bis 10 bar, bevorzugt 1 bis 3 bar. Die Menge an (D) wird so berechnet, dass man von einer vollständigen Umsetzung von (D) ausgeht und 5 bis 80 mol-%, bevorzugt 10 bis 67 mol-%, besonders bevorzugt 20 bis 50 mol-% (D), bezogen auf alle Carboxylgruppen des Copolymerisats, einsetzt.

Die Dauer der Umsetzung der oben beschriebenen Copolymerisate mit (D) beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 8 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden.

5 Man kann die Umsetzung der oben beschriebenen Copolymerisate mit (D) in Abwesenheit oder auch Anwesenheit von Katalysatoren durchführen, insbesondere sauren Katalysatoren wie z.B. Schwefelsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, n-Do-decylbenzolsulfonsäure, Salzsäure oder sauren Ionenaustauschern.

10 In einer weiteren Variante des beschriebenen Verfahrens führt man die Umsetzung der oben beschriebenen Copolymerisate mit (D) in Anwesenheit eines Schleppmittels durch, das mit bei der Reaktion gegebenenfalls entstehendem Wasser ein Azeotrop bildet.

15 Im Allgemeinen reagiert unter den Bedingungen der oben beschriebenen Schritte I a bzw. I b vollständig oder zu einem gewissen Prozentsatz mit den Carboxylgruppen der Anhydride (A) und gegebenenfalls den Carboxylgruppen aus (C). Im Allgemeinen bleiben weniger als 40 mol-% als nicht umgesetztes I a bzw. I b zurück.

20 Es ist möglich, durch an sich bekannte Methoden wie beispielsweise Extraktion nicht umgesetztes I a bzw. I b von den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymerisaten abzutrennen.

25 In einer Ausführungsform kann man auf den weiteren Schritt der Abtrennung von nicht abreagiertem I a bzw. I b von den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymerisaten verzichten. In dieser Ausführungsform setzt man die oben beschriebenen Polymerisate zusammen mit einem gewissen Prozentsatz an nicht abreagiertem I a bzw. I b zur Herstellung von Leder ein.

30 In einer weiteren Ausführungsform setzt man die Polymerisate mit Wasser oder mit wässriger alkalischer Lösung um und erhält partiell oder vollständig hydrolysierte Polymerisate, die im Folgenden auch als hydrolysierte Polymerisate bezeichnet werden.

35 Die Hydrolyse führt man erfindungsgemäß so durch, dass man die erfindungsgemäßen Polymerisate mit Wasser oder wässriger alkalischer Lösung, wie beispielsweise von Alkalimetallhydroxiden wie z.B. Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, von Ammoniak, primären, sekundären oder tertiären Alkylaminen oder  
40 Alkanolaminen umsetzt. Geeignet sind insbesondere Natronlauge oder Kalilau-

## 12

ge. Man setzt beispielsweise etwa 20 bis 50 Gew.-% Wasser oder wässrige alkalische Lösung, bezogen auf Copolymerisat, ein.

- 5 Die Temperatur während der Hydrolyse ist im Allgemeinen unkritisch. Geeignet sind im Allgemeinen 20 bis 100°C, bevorzugt bis 90°C. Üblicherweise ist die Hydrolyse nach 10 Minuten bis 4 Stunden beendet.

- 10 Man erhält hydrolysierte Polymerisate, in denen die bei der Reaktion mit (D) nicht umgesetzten Anhydridgruppen vollständig oder partiell hydrolysiert sind und die Carbonsäuregruppen frei oder in Form ihrer Alkalisalze oder Ammoniumsalze vorliegen.

15 Die Polydispersität der oben beschriebenen hydrolysierten Polymerisate liegt im Allgemeinen zwischen 2 und 10, bevorzugt bis 7.

Die K-Werte der oben beschriebenen hydrolysierten Polymerisate betragen 6 bis 100, vorzugsweise 10 bis 60 (gemessen nach H. Fikentscher bei 25 °C in Wasser und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.-%).

- 20 Die oben beschriebenen Polymerisate oder hydrolysierten Polymerisate kann man erfindungsgemäß in der Vorgerbung oder Gerbung einsetzen. Die oben beschriebenen Polymerisate oder hydrolysierten Polymerisate kann man erfindungsgemäß in der Nachgerbung einsetzen.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Leder kann man als Verfahren zum Vorgerben oder Gerben ausüben, im Folgenden dann auch erfindungsgemäßes Gerbverfahren genannt. Das erfindungsgemäße Gerbverfahren geht aus von nach konventionellen Methoden vorbehandelten Häuten von Tieren wie beispielsweise Rindern, Schweinen, Ziegen oder Hirschen, den sogenannten Blößen. Dabei ist es für das erfindungsgemäßen Gerbverfahren nicht wesentlich, ob die Tiere beispielsweise durch Schlachten getötet wurden oder aber an natürlichen Ursachen verendet sind. Zu den konventionellen Methoden der Vorbehandlung gehören das beispielsweise das Äschern, Entkälken, Beizen und Pickeln sowie mechanische Arbeitsschritte, beispielsweise die Entfleischung der
- 30 Häute.
- 35

- Das erfindungsgemäße Gerbverfahren übt man im Allgemeinen so aus, dass man ein oder mehrere erfindungsgemäße Gerbmittel in einer Portion oder in mehreren Portionen unmittelbar vor oder aber während des Gerbungsschrittes
- 40 zusetzt. Das erfindungsgemäße Gerbverfahren wird vorzugsweise bei einem pH-

Wert von 2,5 bis 4 durchgeführt, wobei man häufig beobachtet, dass der pH-Wert während der Durchführung des erfindungsgemäßen Gerbverfahrens um etwa 0,3 bis drei Einheiten ansteigt. Man kann den pH-Wert auch durch Zugabe abstumpfender Mittel um etwa 0,3 bis drei Einheiten erhöhen.

5

Das erfindungsgemäße Gerbverfahren führt man im Allgemeinen bei Temperaturen von 10 bis 45°, bevorzugt bei 20 bis 30°C durch. Bewährt hat sich eine Dauer von 10 Minuten bis 12 Stunden, bevorzugt sind eine bis drei Stunden. Das erfindungsgemäße Gerbverfahren kann man in beliebigen gerbereiüblichen Gefäßen durchführen, beispielsweise durch Walken in Fässern oder in gedrehten Trommeln.

10

In einer Variante des erfindungsgemäßen Gerbverfahrens setzt man die oben beschriebenen Polymerisate bzw. hydrolysierten Polymerisate zusammen mit einem oder mehreren herkömmlichen Gerbstoffen ein, beispielsweise mit Chromgerbstoffen, mineralischen Gerbstoffen, Syntanen, Polymergerbstoffen oder vegetabilen Gerbstoffen, wie sie beispielsweise beschrieben sind in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Band A15, Seite 259 bis 282 und insbesondere Seite 268 ff., 5. Auflage, (1990), Verlag Chemie Weinheim. Das Gewichtsverhältnis oben beschriebenes Polymerisate bzw. hydrolysiertes Polymerisat : herkömmlicher Gerbstoff bzw. Summe der herkömmlichen Gerbstoffe beträgt zweckmäßig von 0,01 : 1 bis 100 : 1. In einer vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man nur wenige ppm der herkömmlichen Gerbstoffe den oben beschriebenen Polymerisaten bzw. hydrolysierten Polymerisaten zu. Besonders vorteilhaft ist es jedoch, auf die Beimischung herkömmlicher Gerbstoffe ganz zu verzichten.

15

20

25

30

In einer Variante des erfindungsgemäßen Gerbverfahrens setzt man oben beschriebene Polymerisate bzw. hydrolysierte Polymerisate in einer Portion oder in mehreren Portionen vor oder während des Vorgerbens zu, in einer besonderen Variante bereits im Pickel.

35

40

Man kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Leder auch als Verfahren zum Nachgerben von Leder unter der Verwendung der oben beschriebenen Polymerisate bzw. hydrolysierten Polymerisate durchführen, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Nachgerbverfahren genannt. Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren geht aus von konventionell, d.h. beispielsweise mit Chromgerbstoffen, mineralischen Gerbstoffen, Polymergerbstoffen, Aldehyden, Syntanen oder Harzgerbstoffen gegerbten Halbzeugen oder erfindungsgemäß wie oben beschrieben hergestellten Halbzeugen. Zur Durchführung des erfin-

dungsgemäßen Nachgerbung lässt man die oben beschriebenen Polymerisate bzw. hydrolysierten Polymerisate auf Halbzeuge einwirken.

5 Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren kann man unter ansonsten üblichen Bedingungen durchführen. Man wählt zweckmäßig einen oder mehrere, d.h. 2 bis 6 Einwirksschritte und kann zwischen den Einwirksschritten mit Wasser spülen. Die Temperatur bei den einzelnen Einwirksschritten beträgt jeweils von 5 bis 60°C, bevorzugt 20 bis 45°C. Man setzt zweckmäßig weitere, während der Nachgerbung üblicherweise verwendete Mittel ein, beispielsweise Fettlicker, Polymergerbstoffe und Fettungsmittel auf Acrylat- und/oder Methacrylatbasis, Nachgerbstoffe auf 10 Basis von Harz- und Vegetabilgerbstoffen, Füllstoffe, Lederfarbstoffe oder Emulgatoren.

15 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind wässrige Dispersionen und Lösungen, enthaltend die oben beschriebenen hydrolysierten Polymerisate. Unter Dispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Emulsionen oder Suspensionen der oben beschriebenen Polymerisate zu verstehen. Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen und die erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen enthalten üblicherweise von 20 bis 50 Gew.-% der erfindungsgemäßen Polymerisate. Ihr pH-Wert beträgt üblicherweise 2 bis 10 und 20 liegt vorzugsweise in dem Bereich von 2 bis 7.

In dem Fall, dass man nach der Herstellung der oben beschriebenen Polymerisate nicht abreagiertes I a bzw. I b nicht abgetrennt hat, enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen nicht abreagiertes I a bzw. I b. 25

30 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Leder, hergestellt durch das erfindungsgemäße Gerbverfahren oder das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren oder durch eine Kombination aus erfindungsgemäßigem Gerbverfahren und erfindungsgemäßigem Nachgerbverfahren. Die erfindungsgemäßen Leder zeichnen sich durch eine insgesamt vorteilhafte Qualität aus, beispielsweise fühlen sie sich besonders weich an. Die erfindungsgemäßen Leder enthalten die oben beschriebenen Polymerisate bzw. die oben beschriebenen hydrolysierten Polymerisate besonders gleichmäßig über den Querschnitt verteilt. 35

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leder zur Herstellung von Bekleidungsstücken, Möbeln oder Autoteilen. Unter Bekleidungsstücke sind im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise Jacken, Hosen, Schuhe, Gürtel oder Hosenträger zu nennen. 40 Unter Möbeln sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung alle solchen

## 15

Möbel zu nennen, die Bestandteile aus Leder enthalten. Beispielfhaft seien Sitzmöbel genannt wie etwa Sessel, Stühle, Sofas. Unter Autoteilen seien beispiefhaft Autositze genannt.

- 5 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Bekleidungsstücke, enthaltend die oder hergestellt aus erfindungsgemäßen Ledern. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Möbel, enthaltend die oder hergestellt aus erfindungsgemäßen Ledern. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Autoteile, enthaltend die oder hergestellt aus erfindungsgemäßen Ledern.
- 10 Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

1. Synthesevorschrift für die Polymerisation

1.1 Synthesevorschrift für die Polymerisation am Beispiel des Polymerisats P1

15 108 g (1,10 mol) Maleinsäureanhydrid wurden in 550 g (1,10 mol) D1 (Pluriol® A 500 E, Methoxypolyethylenglycol mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  von 500 g/mol) gelöst und unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre auf 90°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden innerhalb von zwei  
20 Stunden 6 g tert. Butylperoctoat und eine Lösung von 12 g (0,14 mol) Methacrylsäure in 100 g (0,96 mol) Styrol langsam zugetropft. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde anschließend 4 Stunden bei 150 °C gerührt, wobei ein braunes Öl entstand. Es wurde auf 50 °C abgekühlt. Das Öl wurde in  
25 500 ml Wasser aufgenommen und die Lösung mit 25 Gew.-% Natronlauge auf pH-Wert 6-7 eingestellt.

Man erhält eine 41 Gew.-% dünnviskose Polymerlösung mit einem K-Wert von 36 (1% in H<sub>2</sub>O).

30 1.2. bis 1.9. Polymerisate P2 bis P9

Es wurde nach dem Verfahren aus 1.1. gearbeitet, aber die Einsatzstoffe wie aus der Tabelle 1 ersichtlich gewählt.

Tabelle 1:

Polym erisat	(A): Maleinsä ure- anhydrid [g (mol)]	(B): Styrol [g (mol)]	(C) [g (mol)]	(D) [g (mol)]	K-Wert (1 Gew.-% in H <sub>2</sub> O)
P2	108 (1,10)	102 g (1,00)	n- Butylvinylether 11 (0,11)	D1 550 (1,10)	13
P3	108 (1,10)	102 (1,00 mol)	C1 50 (0,12)	D1 550 (1,10)	20
P4	108 (1,10)	86 (0,84 mol)	Methylmethac- rylat 28 (0,28 mol)	D1 550 (1,10 mol)	25
P5	108 (1,10)	102 (1,00)	N- Vinylpyrrolidon 12 (0,11)	D1 550 (1,10 mol)	43
P6	108 (1,10)	92 (0,90)	Acrylsäure 16 (0,22)	D3 560 (1,10)	48
P7	108 (1,10)	115 (1,12)	Acrylsäure 79 (1,10)	D1 550 (1,10 mol)	51
P8	108 (1,10)	229 (2,20)	Acrylsäure 159 (2,20)	D2 1100 (1,10)	43
P9	108 (1,10)	114 (1,10)	—	D1 550 (1,10)	33

D1 : Methoxypolyethylenglykol mit einer molaren Masse  $M_w$  von ca. 500 g/mol

D2 : Methoxypolyethylenglykol mit einer molaren Masse  $M_w$  von ca. 1000 g/mol

D3:  $C_{15}H_{31}-O-(CH_2-CH_2-O)_7-H$

C1:  $CH_2=CH-CH_2-O(CH_2-CH_2-O)_{10}-H$

#### 1.10 Herstellung der Polymerisate P10 bis P14

##### 1.10.1 Herstellung von Vorprodukt VP10 für Polymerisate P10 bis P12

194 g (2,11 mol) Maleinsäureanhydrid wurden zusammen mit 20 g C2, Poly-Ethylvinylether mit K-Wert 50, gemessen in Cyclohexanon (1 Gew.-% bei 25°C nach H. Fikentscher) in 900 g ortho-Xylol gelöst und unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre auf 140°C erwärmt. Bei 140°C wurde in-

5 innerhalb von vier Stunden gleichzeitig ein Gemisch, bestehend aus 220 g (2,16 mol) Styrol und 158 g (2,20 mol) Acrylsäure, und eine Lösung von 4 g Di-*tert*-Butylperoxid in 36 g ortho-Xylol zugesetzt. Anschließend wurde noch eine Stunde bei 140°C gerührt, auf 50°C abgekühlt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert.

Der K-Wert des in Form eines weißen Pulvers vorliegenden Vorprodukts VP10 betrug 15,9 (1 Gew.-% in Cyclohexanon bei 25°C).

#### 10 1.10.2 Herstellung von Vorprodukt VP13 für Polymerisate P13 bis P14

15 228 g (2,32 mol) Maleinsäureanhydrid werden zusammen mit 20 g C2 in 1100 g ortho-Xylol gelöst und unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre auf 140°C erwärmt. Bei 140°C wurde innerhalb von vier Stunden gleichzeitig ein Gemisch, bestehend aus 230 g (2,25 mol) Styrol und 1300 g (18,06 mol) Acrylsäure, und eine Lösung von 12 g Di-*tert*-Butylperoxid in 140 g ortho-Xylol zugesetzt. Anschließend wurde eine Stunde bei 140 °C gerührt, auf 50 °C abgekühlt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Der K-Wert des in Form eines weißen Pulvers vorliegende  
20 VP12 betrug 24,2 (1 Gew.-% in Cyclohexanon bei 25°C).

#### 1.10.3. Umsetzung der Vorprodukte VP 10 und VP 13

25 Die Herstellung der Polymerisate P10 bis 14 aus den Vorprodukten VP 10 bzw. VP 13 und den in der Tabelle 2 angegebenen Alkylpolyalkylenglycolen erfolgte durch Erhitzen eines Gemischs der beiden Komponenten unter Stickstoff. Die Umsetzung erfolgte innerhalb von 4 Stunden bei einer Temperatur von 170 °C. Nach Abkühlen auf 50 °C wurde das Öl mit 50 g Wasser und 10 g wässriger 25 Gew.-% Natronlauge dispergiert. Das Mol-  
30 verhältnis NaOH/(Summe aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure) betrug 0,6/1,0, so dass 30 bis 40 Gew.-% Dispersionen mit einem pH-Wert von 6 bis 7 resultierten.

Tabelle 2:

Polyme- risat	Vorpro- dukt	D[mol pro mol Maleinsäureanhydrid]	K-Wert (1 Gew.-% in H <sub>2</sub> O)
P10	VP10	D5 0,75	32
P11	VP10	D6 0,75	35
P12	VP10	D3 1,0	29
P13	VP13	D2 1,0	43
P14	VP13	D6 1,0	36

D5: n-Butoxypolyalkylenglykol (Ethylenglykol/Propylenglykol-Copolymeres, molarer Anteil Ethylenglykol-Einheiten : Propylenglykoleinheiten 50:50) mit  $M_w$  von ca. 1000 g/mol

D6:  $C_{15}H_{31}-O-(CH_2-CH(CH_3)-O)_3(CH_2-CH_2-O)_{12}-H$

## 2. Herstellung von Oberleder und anwendungstechnische Prüfung

Alle Angaben in Gew.-% beziehen sich auf das Falzgewicht, wenn nicht anders angegeben.

### 2.1. Herstellung von Oberleder unter Verwendung von Polymerisat P1

Zebu-Wetblue Leder, kommerziell erhältlich bei Fa. Packer, USA, wurde auf eine Stärke von 1,8-2,0 mm gefalzt und in Streifen zu je 600 g geschnitten. Anschließend wurden die Streifen in einem Fass und einer Flottenlänge von 200 Gew.-% im Abstand von 10 Minuten mit 2 Gew.-% Natriumformiat, 0,4 Gew.-%  $NaHCO_3$  und 1 Gew.-% Tamol®NA, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, versetzt. Nach 90 Minuten wurde die Flotte abgelassen. Die Streifen wurden dann auf separate Walk-Fässer verteilt.

Zusammen mit 100 Gew.-% Wasser wurden bei 25-35°C 1 Gew.-% des Farbstoffs Luganil® Braun, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, dosiert und 10 Minuten im Fass gewalkt.

Anschließend wurden 4 Gew.-% Polymerisat P1 dosiert, gefolgt von 4 Gew.-% Sulfongerbstoff Basyntan® DLX, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, und 2 Gew.-% Harzgerbstoff Relugan® DLF, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft. Anschließend wurden die Leder 45 Minuten bei 15 Umdrehungen pro Minute im Fass gewalkt. Danach wurden 3 Gew.-% Vegetabilgerbstoff Mimosa®, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, zugegeben und weitere 30 Minuten gewalkt. Danach wurden weitere

2 Gew.-% Luganil® Braun zugegeben und weitere 30 Minuten gewalkt.

Dann wurde mit Ameisensäure ein pH-Wert von 3,6-3,8 eingestellt. Nach 20 Minuten wurde die Flotte bezüglich der Auszehrung bewertet, abgelassen und das Leder mit 200 Gew.-% Wasser gewaschen. Zuletzt wurden 5 Gew.-% Lipodermlicker® CMG und 2 Gew.-% Lipodermlicker® PN in 100 % Wasser mit einer Temperatur von 50°C dosiert und bei dieser Temperatur weiter gewalkt. Nach einer Walkzeit von 45 Minuten wurde mit 1 Gew.-% Ameisensäure abgesäuert.

Das so erhaltene Leder wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und gestollt und nach den in Tabelle 3 festgelegten Prüfkriterien bewertet. Die Zugfestigkeit wurde gemäß DIN 53328 bestimmt. Die Bewertung der Flotten- auszehrung erfolgte visuell nach den Kriterien Restfarbstoff (Extinktion) und Trübung (Fettungsmittel). Die Bewertung der weiteren anwendungstechnischen Eigenschaften erfolgte durch Probanden nach einem Notensystem von 1 (sehr gut) bis 5 (mangelhaft).

Tabelle 3: Anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäße Leder 2.1 bis 2.9 sowie Vergleichsproben V 2.17 bis V 2.19

Nr.	Polymerisat	Flottenauszehrung	Fülle	Narbenfestigkeit	Weichheit	Zugfestigkeit [N]	Durchfärbung (Schnitt)	Egalität Färbung/Fettung
2.1	P1	2,5	2,5	3	2,5	409	3	3
2.2	P2	3	2	2	2	423	2	2
2.3	P3	2	1,5	2,5	2	438	1	2
2.4	P4	1,5	2	2,5	2,5	440	1,5	2,5
2.5	P5	2,5	1,5	2	3	445	1,5	1,5
2.6	P6	2	2,5	2	2	415	1	1
2.7	P7	2,5	2,5	1,5	1	418	2	2
2.9	P9	3	2	2,5	2,5	405	2,5	2,5
V 2.17	V17	4	3	3,5	3	428	4	3
V 2.18	V18	3	3	3	2,5	410	3	3,5
V 2.19	V19	3,5	4	4	2	400	3,5	3

Für die Vergleichsversuche wurden die folgenden Polymerisate eingesetzt.

- 5 Polymerisat V17: Polyacrylsäure mit einem K-Wert von 60, bestimmt nach Fikentscher, partiell neutralisiert mit NaOH zu einem pH-Wert von 5.

Polymerisat V18: Polymer aus EP-B 0 628 085, Beispiel 18

Polymerisat V19: Polymer aus EP-B 0 628 085, Beispiel 20.

### 10 3. Herstellung von Möbelleder

#### Allgemeine Vorschrift

15 Die Blöße eines Süddeutschen Rindes wurde mit 2,5 Gew.-% Glutardialdehyd und 3 Gew.-% des Sulfongerbstoffs Basyntan®, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, jeweils bezogen auf das Blößengewicht, in ein entsprechendes wetwhite-Halbzeug überführt. Nach der Vorgerbung lag der pH-Wert bei 3,9). Die vorgegerbte Blöße wurde abgewelkt, auf eine Stärke von 1,2 mm gefalzt und in Streifen zu je 400 g geschnitten.

20 Alle Angaben in Gew.-% beziehen sich im Folgenden auf das Falzgewicht, wenn nicht anders angegeben.

In einem Fass wurden Streifen mit 100 Gew.-% Wasser, 6 Gew.-% des Sul-

## 21

fongerbstoffs Basyntan® DLX-N, 5 Gew.-% des Vegetabilgerbstoffs Tara®, 3 Gew.-% des Harzgerbstoffs Relugan® S sowie 1,5 Gew.-% Farbstoff Luganil braun NGB®, jeweils kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, über einen Zeitraum von 60 Minuten bei 25°C-30°C im Fass bei 10 Umdrehungen pro Minute behandelt. Anschließend wird mit Ameisensäure ein pH-Wert von 3,6 eingestellt und nach weiteren 20 Minuten die Flotte abgelassen und verworfen. Man setzte 100 Gew.-% Wasser zu und dosierte man 5 Gew.-% einer Polymerisatdispersion gemäß Tabelle 3 zu, gefolgt von 6 Gew.-% Lipodermlicker CMG®, 1 Gew.-% Lipamin® OK und 1,5 Gew.-% Luganil braun NGB®, jeweils kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft.

Nach einer Walkzeit von 60 Minuten wurde mit Ameisensäure ein pH-Wert 3,2 abgesäuert und vor dem Ablassen der Flotte entsprechende Proben gezogen. Die Leder werden zweimal mit je 100 % Wasser gewaschen, über Nacht feucht gelagert und nach dem Abwalken auf Spannrahmen bei 50 °C getrocknet. Nach dem Stollen wurden die Leder wie unten stehend beurteilt.

Das so erhaltene Leder wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und gestollt und nach den in Tabelle 3 festgelegten Prüfkriterien bewertet. Die Zugfestigkeit wurde gemäß DIN 53328 bestimmt. Die Bewertung der Flotten- auszehrung erfolgte visuell nach den Kriterien Restfarbstoff (Extinktion) und Trübung (Fettungsmittel). Die Bewertung der weiteren anwendungstechnischen Eigenschaften erfolgte durch Probanden nach einem Notensystem von 1 (sehr gut) bis 5 (mangelhaft).

Tabelle 4 Anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Möbelleder 3.8 bis 3.14 sowie der Vergleichsproben V 3.17 bis V 3.19

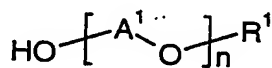
Nr.	Polymerisat	Flottenaus- zehrung	Fülle	Narben- festig- keit	Weich- heit	Zug- Fes- tigkeit [N]	Durch- färbung (Schnitt)	Egalität Färbung/ Fettung
3.8	P8	3	2	2	2,5	238	2,5	3
3.9	P9	2,5	1,5	2,5	2	245	2	2
3.10	P10	1,5	2	2,5	3	227	2	2,5
3.11	P11	1,5	2	2	2,5	246	1,5	1
3.12	P12	2	1	2,5	2,5	241	2	1
3.13	P13	2,5	2,5	2	3	230	2	1,5
3.14	P14	2	2	2,5	2,5	238	1,5	2
V 3.17	V17	4	3	3,5	3	230	4	3
V 3.18	V18	3	3	3	3,5	236	3,5	3,5
V 3.19	V19	3,5	4	3	2,5	240	3	3

- 5 Für die Vergleichsversuche wurden die folgenden Polymerisate eingesetzt.  
 Polymerisat V17: Polyacrylsäure mit einem K-Wert von 60, bestimmt nach Fikentscher, partiell neutralisiert mit NaOH zu einem pH-Wert von 5.  
 Polymerisat V18: Polymer aus EP-B 0 628 085, Beispiel 18  
 Polymerisat V19: Polymer aus EP-B 0 628 085, Beispiel 20.

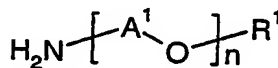
## Zusammenfassung

## Verfahren zur Herstellung von Leder

- 5 Verfahren zur Herstellung von Leder, dadurch gekennzeichnet, dass man Blößen, Pickelblößen oder Halbzeuge mit mindestens einem Polymerisat behandelt, das erhältlich ist durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid (A), abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen, mindestens einer vinylaromatischen Verbindung (B) und optional mindestens einem von (A) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomer (C) mit mindestens einem Heteroatom; Umsetzung mit mindestens einer Verbindung (D) der allgemeinen Formel I a oder I b
- 10



I a



I b

- 15 wobei man mindestens 0,55 Äquivalente (D), bezogen auf (A), einsetzt, und optional Hydrolyse mit Wasser oder wässriger alkalischer Lösung,

wobei in Formel I a und I b die Variablen wie folgt definiert sind:

- 20 A<sup>1</sup> gleich oder verschieden und C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen  
R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, linear oder verzweigt,  
n eine ganze Zahl von 6 bis 200,

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**